



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 199 35 935 A 1**

⑤① Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**A 61 L 27/00**

②① Aktenzeichen: 199 35 935.0  
②② Anmeldetag: 30. 7. 1999  
②③ Offenlegungstag: 3. 2. 2000

③③ Unionspriorität:

10-216626 31. 07. 1998 JP  
11-071230 17. 03. 1999 JP

⑦① Anmelder:

Daido Tokushuko K.K., Nagoya, Aichi, JP

⑦④ Vertreter:

Patent- und Rechtsanwälte Bardehle, Pagenberg,  
Dost, Altenburg, Geissler, Isenbruck, 81679  
München

⑦② Erfinder:

Niinomi, Mitsuo, Toyohashi, Aichi, JP; Morinaga,  
Masahiko, Nagoya, Aichi, JP; Kuroda, Daisuke,  
Toyohashi, Aichi, JP; Kato, Yoshihisa, Tsushima,  
Aichi, JP; Yashiro, Toshiaki, Kuwana, JP

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

⑤④ Hartgewebe-Ersatzmaterial

⑤⑦ Bereitstellung eines Hartgewebe-Ersatzmaterials, hergestellt unter Verwendung einer alternativen Titanlegierung, die zur Herstellung eines Ersatzes für Hartgewebe eines lebenden Körpers geeignet ist und eine geringe Toxizität und Abstoßung, eine entsprechende Festigkeit, hohe Duktilität und Verschleißfestigkeit, einen geringen Elastizitätsmodul und eine verbesserte Korrosionsbeständigkeit aufweist, so daß sie sich den Aktivitäten eines lebenden Körpers anpaßt. Ein Hartgewebematerial unter Verwendung einer Ti-Legierung, bestehend aus 20 bis 60 Gew.-% Ta, 0,01 Gew.-% bis 10 Gew.-% Zr, Rest Ti und unvermeidbare Verunreinigungen. Außerdem ein Hartgewebe-Ersatzmaterial unter Verwendung einer Ti-Legierung, bestehend aus insgesamt 20 bis 60 Gew.-% Niob und Tantal, einer Auswahl aus einem oder mehreren aus 0,01 Gew.-% bis 10 Gew.-% Mo, 0,01 Gew.-% bis 15 Gew.-% Zr und 0,01 Gew.-% bis 15 Gew.-% Sn, dadurch gekennzeichnet, daß der Rest Ti und unvermeidbare Verunreinigungen sind.

DE 199 35 935 A 1

DE 199 35 935 A 1

## HINTERGRUND DER ERFINDUNG

## 1. GEBIET DER ERFINDUNG

Die Erfindung betrifft aus Titanlegierungen hergestellte Hartgewebe-Ersatzmaterialien, die für eine Knochen-Voll- oder Knochen-Teilprothese eingesetzt werden, ein Zusatzmaterial hierzu oder dergleichen.

## 2. BESCHREIBUNG DER VERWANDTEN TECHNIK

Typischerweise wird auf Grund einer im Vergleich zu anderen Metallen höheren Biokompatibilität des Titans eine Aluminium- und Vanadium-haltige Titanlegierung (Ti-6Gew.-%Al-4Gew.-%V) als medizinische Prothese, beispielsweise für Knochen und Zahnwurzeln, verwendet.

Allerdings berichten verschiedene Studien, daß Vanadium in der obigen Titanlegierung für menschlichen Zellen toxisch ist. Es wurde eine wünschenswerte ( $\alpha+\beta$ )-Typ-Titanlegierung beispielsweise eine Ti-6Gew.-%Al-7Gew.-%Nb-Legierung, eine Ti-5Gew.-%Al-2,5Gew.-%Fe-Legierung oder eine vergleichbare Legierung, geprüft, indem anstelle von Vanadium Nb oder Fe zugesetzt wurde. Einige Studien berichten, daß Aluminium in der Titanlegierung eine Demenz verursachen kann.

Demnach wurden Titanlegierungen vom  $\beta$ -Typ erarbeitet, bei denen metallische Elemente verwendet werden, die nichttoxisch und nichtabstoßend sind und eine Streckbarkeit, die höher ist als die der ( $\alpha+\beta$ )-Typ-Titanlegierung, eine sehr gute Kaltverarbeitbarkeit und einen geringen Elastizitätsmodul aufweisen, so daß sie dem biologischen Hartgewebe nahe kommen.

Die  $\beta$ -Typ-Titanlegierungen umfassen beispielsweise eine Ti-13Gew.-%Nb-13Gew.-%Zr-Legierung, eine Ti-16Gew.-%Nb-10Gew.-%Hf-Legierung, eine Ti-15Gew.-%Mo-Legierung, eine Ti-15Gew.-%Mo-5Gew.-%Zr-3Gew.-%Al-Legierung, eine Ti-12Gew.-%Mo-6Gew.-%Zr-2Gew.-%Fe-Legierung, eine Ti-15Gew.-%Mo-2,8Gew.-%Nb-0,2Gew.-%Si-0,26Gew.-%O-Legierung oder dergleichen.

Es wurde jedoch nicht festgestellt, welche Komponente einer Titanlegierung bei diesen  $\beta$ -Typ-Titanlegierungen für ein Hartgewebe-Ersatzmaterial geeignet ist, wie es für Prothesen verwendet wird.

## ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

Das Ziel der Erfindung besteht also darin, ein Hartgewebe-Ersatzmaterial bereitzustellen, das aus einer alternativen Titanlegierung hergestellt ist, die für Ersatzmaterialien des Hartgewebes eines lebenden Körpers geeignet ist und eine geeignete Festigkeit, hohe Duktilität, hohe Verschleißfestigkeit, einen niedrigen Elastizitätsmodul und eine ausgezeichnete Korrosionsbeständigkeit besitzt, so daß sie an die Aktivitäten in einem lebenden Körper angepaßt ist.

Als Ergebnis der ernst zu nehmenden Studien der Erfinder über  $\beta$ -Typ-Titanlegierungen zum Erreichen des Ziels, stellt die Erfindung ein Hartgewebe-Ersatzmaterial bereit, wobei eine Ti-Ta-Zr-Legierung, die aus Titan mit festgelegten Mengen an Tantal (Ta) und Zirkonium (Zr) hergestellt ist, oder eine Ti-Nb-Ta-Legierung, die aus Titan mit einer festgelegten Menge eines Gemisches von Niob (Nb) und Tantal (Ta) und einer zuvor festgelegten Menge von einem oder mehreren Elementen, ausgewählt aus Molybdän (Mo), Zirkonium (Zr) und Zinn (Sn), hergestellt ist, verwendet wurde.

Eines der erfindungsgemäßen Hartgewebe-Ersatzmaterialien ist dadurch gekennzeichnet, daß eine Titanlegierung verwendet wird, die aus 20 bis 60 Gew.-% Ta, 0,01 bis 10 Gew.-% Zr, Rest Titan und unvermeidbare Verunreinigungen besteht.

Dadurch wird das zuvor erwähnte Ziel erreicht, so daß Hartgewebe-Ersatzmaterial mit geeigneter Festigkeit, hoher Duktilität, hoher Verschleißfestigkeit, geringem Elastizitätsmodul und verbesserter Korrosionsbeständigkeit realisierbar ist, das sich den Aktivitäten eines lebenden Körpers anzupassen vermag. Dem obigen Hartgewebe-Ersatzmaterial wird zur Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit und zum Erhalt der  $\beta$ -Phase des Legierungsaufbaus Ta zugesetzt. Beträgt der Ta-Gehalt weniger als 20 Gew.-%, so läßt sich die  $\beta$ -Phase nicht leicht herstellen. Wenn andererseits der Ta-Gehalt 60 Gew.-% übersteigt, so steigt der Schmelzpunkt sehr stark an, so daß kein gleichmäßiger Legierungsaufbau erhalten wird und sich die Verarbeitbarkeit schlagartig verschlechtert. Somit wird der Ta-Gehalt als der hier zuvor beschriebene Bereich festgelegt. Der mehr bevorzugte Bereich für den Ta-Gehalt liegt zwischen 40 und 60 Gew.-%, wobei der gleichmäßigere Legierungsaufbau der  $\beta$ -Einzelphase erhalten wird. Werden 0,01 Gew.-% oder mehr Zr zugesetzt, so verbessern sich die mechanischen Eigenschaften, liegt der Zr-Gehalt jedoch über 10 Gew.-%, so wird die Legierung spröde, und der Elastizitätsmodul steigt extrem an, daher wird der zuvor angegebene Bereich festgelegt.

Ein weiteres erfindungsgemäßes Hartgewebe-Ersatzmaterial ist durch die Verwendung einer Titanlegierung gekennzeichnet, die aus 20 bis 60 Gew.-% Nb und Ta zusammen besteht wobei ein oder mehrere Zusätze ausgewählt sind aus 0,01 bis 10 Gew.-% Mo, 0,01 bis 15 Gew.-% Zr und 0,01 bis 15 Gew.-% Sn, Rest Titan und unvermeidbare Verunreinigungen.

Hieraus läßt sich ebenfalls ein Hartgewebe-Ersatzmaterial mit geeigneter Festigkeit, hoher Duktilität, hoher Verschleißfestigkeit und einem geringen Elastizitätsmodul und einer verbesserten Korrosionsbeständigkeit herstellen, das sich an die Aktivitäten eines lebenden Körpers anzupassen vermag. Erwünscht ist, daß der Mischbereich von Nb und Ta bis maximal 50 Gew.-% reicht.

Der Nb-Gehalt beträgt vorzugsweise über 15 Gew.-% bis 50 Gew.-%. Bis zu 15 Gew.-% Nb scheidet sich die  $\alpha$ -Phase aus dem Legierungsaufbau ab. Die Zugabe von mehr als 50 Gew.-% Nb führt zu einer unzureichenden Duktilität. Daher beträgt der Nb-Gehalt vorzugsweise maximal 45 Gew.-%.

Es ist erwünscht, daß der Ta-Gehalt über 6 Gew.-% bis 20 Gew.-% beträgt. Ein Gehalt von bis zu 6 Gew.-% Ta führt zu einer unzureichenden Duktilität. Liegt der Ta-Gehalt über 20 Gew.-%, so steigt ein Schmelzpunkt der Legierung als sol-

che sehr stark an. Daher beträgt der Ta-Gehalt maximal vorzugsweise 15 Gew.-%.

Eine Auswahl von einem oder mehreren aus 0,01 bis 10 Gew.-% Mo, 0,01 bis 15 Gew.-% Zr und 0,01 bis 15 Gew.-% Sn wird der zuvor erwähnten Titanbasis-Legierung (Ti-Nb-Ta-Legierung) zugesetzt, wodurch die Titanlegierung erhalten wird, mit der die Stabilisierung der hier beschriebenen Eigenschaften erreicht wird. Die Wirkungen, wie hier zuvor beschrieben, sind begrenzt, und die Kosten steigen, wenn die Zusätze jeweils den Maximalwert übersteigen, deshalb werden die obigen Bereiche gewählt.

Die Erfindung umfaßt das Hartgewebe-Ersatzmaterial, für das eine Titanlegierung verwendet wird, die die zuvor genannte Titanlegierung unter Zusatz von 0,01 bis 0,5 Gew.-% Palladium (Pd) ist. Palladium dient der Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit und Biokompatibilität. Die hier zuvor beschriebenen Wirkungen können allerdings nicht erhalten werden, wenn der Pd-Gehalt unter 0,01 Gew.-% liegt, und wenn er über 0,5 Gew.-% steigt, wird kein vollständiger fester Lösungszustand erreicht, woraus sich der vorgenannte Gehaltsbereich ergibt. Hinsichtlich der Homogenität des festen Lösungszustandes und der Wirkungen beträgt der mehr bevorzugte Bereich für den Pd-Gehalt 0,1 Gew.-% bis 0,3 Gew.-%.

Die Erfindung umfaßt das Hartgewebe-Ersatzmaterial, bei dem die Titanlegierung ein plastisches Verformungsverfahren mit einer Bereichsreduktion von 95% oder mehr erfahren hat, wodurch die durchschnittliche Kristallkorngröße des resultierenden Legierungsaufbaus 10 µm oder weniger beträgt.

Die Kristallkorngröße in dem Legierungsaufbau wird auf 10 µm oder weniger eingestellt, wodurch das Hartgewebe-Ersatzmaterial die verbesserte Festigkeit und Verschleißfestigkeit und die kontrollierte Duktilität und den kontrollierten Elastizitätsmodul aufweist. Die Bereichsreduktion (Verhältnis der Querschnittsreduktion) beträgt  $(1 - A_1/A_0) \times 100\%$ , worin  $A_0$  für die Querschnittsfläche vor dem plastischen Verformungsverfahren und  $A_1$  für den Flächenquerschnitt nach dem plastischen Verformungsverfahren steht.

Außerdem umfaßt die Erfindung das Hartgewebe-Ersatzmaterial unter Verwendung der Titanlegierung, die zur Rekristallisation der Kristallkörner in dem Legierungsaufbau ein Lösungsglühen erfahren hat. Ferner ist auch das Hartgewebe-Ersatzmaterial unter Verwendung der Titanlegierung eingeschlossen, die nach dem Lösungsglühen eine Alterungsbehandlung erfahren hat.

Durch das Lösungsglühen und/oder die Alterungsbehandlung lassen sich die Kristallkörner der  $\beta$ -Phase in der Titanlegierung verfeinern, die Festigkeit entsprechend vergrößern und die Duktilität und der Elastizitätsmodul moderat gestalten.

Folglich können, falls Hartgewebe-Ersatzmaterialien als Knochenprothese, Zahnwurzel oder Bauelemente für Gebisse, ein künstliches Glied oder Bein verwendet werden, die Wirkungen und Eigenschaften zur Anpassung an die Aktivitäten eines lebenden Körpers erhalten werden, woraus sich ein Beitrag zur Verbesserung der Medizintechnik ergibt.

#### KURZE BESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

Fig. 1 ist ein schematisches Flußdiagramm und zeigt die Verfahren zum Erhalt des erfindungsgemäßen Hartgewebe-Ersatzmaterials.

Die Fig. 2(A) bzw. 2(B) stellen eine Draufsicht bzw. eine seitliche Draufsicht auf eine Zugprobe aus den Titanlegierungen der Beispiele und aus vergleichbaren Legierungen dar.

Fig. 3 ist eine Kurve und zeigt die Beziehung zwischen Härte und Bearbeitungsdauer bei einer Alterungsbehandlung für jede Titanlegierung der Beispiele.

Fig. 4 ist ein Balkendiagramm und zeigt die Zugfestigkeit der Beispiele und dem Vergleichsbeispiele.

Fig. 5 ist ein Balkendiagramm und zeigt die Duktilität der Beispiele und Vergleichsbeispiele.

Fig. 6 ist ein Balkendiagramm und zeigt den Elastizitätsmodul der Beispiele und Vergleichsbeispiele.

Fig. 7(A) ist eine schematische Ansicht und zeigt die Form eines Prüfgerätes zur Prüfung der Verschleißfestigkeit, und Fig. 7(B) ist ein Balkendiagramm und zeigt die Verschleißfestigkeit der Beispiele und der Vergleichsbeispiele;

die Fig. 8(A) bis 8(E) sind schematische Ansichten und zeigen die entsprechenden Herstellungsverfahren zum Erhalt der Proben für die Beispiele; und

Fig. 9 ist ein Balkendiagramm und zeigt die Zugfestigkeit und die dazugehörigen Daten der in den Fig. 8 gezeigten Beispiele und Vergleichsbeispiele.

#### AUSFÜHRLICHE BESCHREIBUNG DER BEVORZUGTEN AUSFÜHRUNGSFORM(EN)

Die bevorzugte Ausführungsform der Erfindung wird im folgenden an Hand von Beispielen ausführlich beschrieben.

Titanlegierungen verschiedener Zusammensetzungen, in denen Titan als Basis mit Nb und Ta kombiniert ist, mit einer ebenso hohen Biokompatibilität wie Titan und unter Zugabe von einem von Mo, Zr und Sn, werden geschmolzen. Titanlegierungen, die aus Titan mit Ta und Zr hergestellt sind, und die Ti-Ta-Zr-Legierungen unter Zugabe von Pd werden ebenfalls geschmolzen. Diese Legierungen werden zum Erhalt von Knopfrohlingsen von bestimmter Größe in Kokillen gegossen.

Nachdem jeder Rohblock, wie in Fig. 1 gezeigt, ein festgelegtes Kälteverfahren erfahren hat, wird das behandelte Material in die erforderliche Anzahl von dünnen Platten geschnitten. Die dünnen Platten erfahren ein zuvor festgelegtes Lösungsglühen und/oder eine Alterungsbehandlung, bevor sie zu einem Prüfkörper 1 mit erforderlicher Form und Größe, wie in Fig. 2 gezeigt, geformt und ein Zugfestigkeitstest und dergleichen durchgeführt werden.

Nach genau denselben Verfahren vom Schmelzen bis zum Lösungsglühen wie in Fig. 1 und nach der Formgebung wie bei Prüfkörper 1 mit derselben Größe wie in Fig. 2 werden mit den  $(\alpha+\beta)$ -Typ-Titanlegierungen und den aus dem Stand der Technik bekannten  $\beta$ -Typ-Titanlegierungen der Zugfestigkeitstest und vergleichbare Tests durchgeführt.

Mit einem weiteren, aus demselben vorstehend beschriebenen Rohblock geschnittenen Prüfkörper wird die Verschleißfestigkeit der Titanlegierung mit einem Verschleißfestigkeits-Prüfgerät gemessen, was im folgenden ausführlich erklärt wird.

In der Zwischenzeit wird die Titanlegierung mit derselben Zusammensetzung wie hier zuvor beschrieben geschmolzen, um einen Rohblock mit einer zur Verwendung praktischen Größe zu erhalten. Der erhaltene Rohblock erfährt ein plastisches Verformungsverfahren mit einer Bereichsreduktion von 95% oder mehr, wie hier im folgenden beschrieben. Anschließend wird mit dem Rohblock ein Lösungsglühen durchgeführt. Aus dem Rohblock wird ein Prüfkörper 1 mit derselben Größe wie hier zuvor beschrieben erhalten. Anschließend wird mit dem Prüfkörper 1 der Zugfestigkeitsstest durchgeführt.

## Beispiel A

Die zuvor genannte Beschreibung wird an Hand von speziellen Beispielen und Vergleichsbeispielen erläutert.

Titanlegierungen mit verschiedenen, in Tabelle 1 gezeigten Zusammensetzungen, in denen Titan mit Nb und Ta kombiniert ist, mit hoher Biokompatibilität und denen sodann eines von Mo, Zr und Sn zugesetzt worden ist, werden geschmolzen. Auch die Titanlegierungen mit den in Tabelle 1 gezeigten Zusammensetzungen, die Titan mit Ta und Zr enthalten, und die in Tabelle 1 gezeigten Titan-Legierungen mit Pd-Zugabe werden geschmolzen.

Als Vergleichsbeispiele werden eine Ti-6Gew.-%Al-4Gew.-%V-( $\alpha+\beta$ -Typ)-Legierung und eine vergleichbare Legierung und eine Ti-13Gew.-%Nb-13Gew.-%Zr ( $\beta$ -Typ)-Legierung und eine vergleichbare Legierung, die in Tabelle 1 gezeigt sind, geschmolzen.

# DE 199 35 935 A 1

Tabelle 1

B E I S P I E L E	Nr.	Legierungszusammen-setzung (Gew.-%)	Lösungsglühen
	1	Ti-18Nb-10Ta-2Mo	ST; 844 °C x 0,5 h
	2	Ti-18Nb-10Ta-2Mo	STA; 844 °C x 0,5 h -> 400 °C x 3 h
	3	Ti-29Nb-13Ta-4Mo	ST; 844 °C x 0,5 h
	4	Ti-29Nb-13Ta-4Mo	STA; 844 °C x 0,5 h -> 400 °C x 3 h
	5	Ti-16Nb-13Ta-7Mo	ST; 844 °C x 0,5 h
	6	Ti-16Nb-13Ta-7Mo	STA; 844 °C x 0,5 h -> 400 °C x 3 h
	7	Ti-34Nb-20Ta-4,6Zr	ST; 844 °C x 0,5 h
	8	Ti-34Nb-20Ta-4,6Zr	STA; 844 °C x 0,5 h -> 400 °C x 3 h
	9	Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr	ST; 844 °C x 0,5 h
	10	Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr	STA; 844 °C x 0,5 h -> 400 °C x 3 h
	11	Ti-18Nb-20Ta-8Zr	ST; 844 °C x 0,5 h
	12	Ti-18Nb-20Ta-8Zr	STA; 844 °C x 0,5 h -> 400 °C x 3 h
	13	Ti-29Nb-13Ta-2Sn	ST; 844 °C x 0,5 h
	14	Ti-29Nb-13Ta-2Sn	STA; 844 °C x 0,5 h -> 400 °C x 3 h
	15	Ti-29Nb-13Ta-4,6Sn	ST; 844 °C x 0,5 h
	16	Ti-29Nb-13Ta-4,6Sn	STA; 844 °C x 0,5 h -> 400 °C x 3 h
	17	Ti-29Nb-13Ta-6Sn	ST; 844 °C x 0,5 h
	18	Ti-29Nb-13Ta-6Sn	STA; 844 °C x 0,5 h -> 400 °C x 3 h
	19	Ti-20Nb-13Ta-9Sn	ST; 844 °C x 0,5 h
	20	Ti-20Nb-13Ta-9Sn	STA; 844 °C x 0,5 h -> 400 °C x 3 h
	21	Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr-0,2Pd	ST; 844 °C x 0,5 h
	22	Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr-0,2Pd	STA; 844 °C x 0,5 h -> 400 °C x 3 h
	23	Ti-50Ta-1Zr	ST; 844 °C x 0,5 h
	24	Ti-50Ta-1Zr	STA; 844 °C x 0,5 h -> 400 °C x 3 h

5 10 15 20 25	Nr.	Legierungszusammen- setzung (Gew.-%)	Lösungsglühen
	25	Ti-50Ta-1Zr-0,2Pd	ST; 844 °C x 0,5 h
	26	Ti-50Ta-1Zr-0,2Pd	STA; 844 °C x 0,5 h -> 400 °C x 3 h
	27	Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr	STA; 760 °C x 0,5 h -> 300 °C x 470 h
	1	Ti-6Al-4V	ST; 955 °C x 1 h
	2	Ti-6Al-4V	STA; 955 °C x 1 h -> 480 °C x 4 h
Com. Ex.	3	Ti-5Al-2,5Fe	ST; 955 °C x 1 h
	4	Ti-5Al-2,5Fe	STA; 955 °C x 1 h -> 520 °C x 4 h
	5	Ti-13Nb-13Zr	ST; 775 °C x 1 h
	6	Ti-13Nb-13Zr	STA; 775 °C x 1 h -> 425 °C x 4 h

Com.Ex. bedeutet Vergleichsbeispiel

Die obigen Titanlegierungen werden jeweils in eine zuvor festgelegte Kokille gegossen, um einen Knopfrohblock mit einem Durchmesser von 30 mm, einer Dicke von 10 mm und einem Gewicht von 45 g zu erhalten. Jeder Knopfrohblock wird kaltgewalzt (mit einem Reduktionsverhältnis von etwa 80%), wobei eine gewalzte Platte mit feinen Kristallkörnern im Aufbau einer jeden Legierung erhalten wird.

Jede gewalzte Platte aus jeder Legierung wird in 10 dünne Bleche geschnitten.

Sämtliche Bleche erfahren unter der in Tabelle 1 gezeigten Bedingung im Lösungszustand ein Lösungsglühen (ST) unter Rekristallisation von Kristallkörnern mit einem Durchmesser von etwa 10 µm bis etwa 50 µm. Zusätzlich erfahren 5 Bleche eine Alterungsbehandlung (STA) (siehe Fig. 1). Bei der Legierung von Beispiel 27 werden jedoch alle 10 Bleche dem Lösungsglühen (ST) und der Alterungsbehandlung (STA) unterworfen.

Der Grund für die Durchführung der dreistündigen oder längeren Alterungsbehandlung (STA) in Tabelle 1 besteht darin, daß, wie aus einer graphischen Darstellung in Fig. 3 hervorgeht, eine stabile Härte durch eine Fortführung der Alterungsbehandlung für mehr als 3 h erreicht wird, während die Alterungsbehandlung für weniger als 3 h zu einer instabilen Härte führt.

Schließlich wird jedes Blech zu einem Zugprüfkörper 1, wie in Fig. 2 gezeigt, verarbeitet. Zur Messung von Zugfestigkeit ( $\sigma_B$ /MPa), 0,2-%-Streckgrenze, Duktilität (%) und Elastizitätsmodul (GPa) wurde mit jedem Blech ein Zugtest nach JIS, Z2241, durchgeführt.

Die Meßergebnisse (Mittelwerte) sind in Tabelle 2 aufgeführt.

# DE 199 35 935 A 1

Tabelle 2

	Nr.	Zugfestigkeit ( $\sigma_B$ /MPa)	0,2-%-Streckgrenze ( $\sigma_{0,2}$ /MPa)	Duktilität (%)	Modul (GPa)
B	1	776	564	22	80
	2	989	852	15	81
	3	598	591	17	72
E	4	597	592	18	73
	5	634	550	66	46
I	6	1200	1170	3	112
	7	415	410	31	49
S	8	419	417	25	50
	9	522	245	42	50
P	10	574	330	18	56
	11	480	455	25	60
I	12	572	558	16	68
	13	562	397	23	60
E	14	1021	1000	5	67

Nr.	Zugfestigkeit ( $\sigma_B$ /MPa)	0,2-%-Streckgrenze ( $\sigma_{0,2}$ /MPa)	Duktilität (%)	Modul (GPa)
15	527	453	27	60
16	1035	975	3	65
17	524	503	18	72
18	605	589	13	72
19	510	498	20	72
20	595	575	15	78
21	530	240	31	53
22	911	864	13	80
23	640	550	21	65
24	973	892	9	87
25	628	535	23	60
26	951	866	12	83
27	1010	999	16	90
1	896	827	15	114
2	953	822	10	114
3	901	843	15	115
4	943	886	11	115
5	798	599	20	83
6	994	864	18	81

Com.Ex. bedeutet Vergleichsbeispiele

Zum leichteren Erkennen der Ergebnisse in Tabelle 2, sind Zugfestigkeit, Duktilität und Elastizitätsmodul der Beispiele 5, 6, 9, 10, 17, 18, 25 und 26 und der Vergleichsbeispiele 1 bis 6 in den graphischen Abbildungen in den Fig. 4 bis 6 gezeigt. Die 0,2-%-Streckgrenze zeigt einen ähnlichen Trend wie die Zugfestigkeit in Fig. 4, so daß die graphische Darstellung davon weggelassen wurde.

Sämtliche ST-Materialien (Beispiele 5, 9, 17 und 25), die nur dem Lösungsglügen unterzogen werden, besitzen eine um 20% oder mehr höhere Duktilität als die Vergleichsbeispiele 1 bis 4 (siehe Fig. 5), während die Zugfestigkeit und der Elastizitätsmodul hiervon geringere Werte als die Vergleichsbeispiele 1 bis 6 (siehe Fig. 4 und 6) zeigen. Im Falle einer Legierung mit hoher Zugfestigkeit und hohem Elastizitätsmodul, wie in den Vergleichsbeispiel 1 bis 6 angegeben, kann die auf einen Teil eines lebenden Körpers angewandte Legierung verschleifen oder die Oberfläche des Knochens oder dergleichen, mit der sie in Kontakt ist, beschädigen. Der Elastizitätsmodul des Knochens beträgt ungefähr 30 GPa. Daher steigt die Biokompatibilität, wenn sich der Elastizitätsmodul einer Legierung dem Wert nähert.

Nach den Ergebnissen besitzt jedes ST-Material der Titanlegierungen in den Beispielen eine hinreichende Duktilitätseigenschaft und eine geringere Festigkeit und einen geringeren Elastizitätsmodul als jedes Vergleichsbeispiel, was an das Hartgewebe eines lebenden Körpers heranreicht. Daher wird, wenn beispielsweise das Material in einen Teil mit Knochenfraktur implantiert wird, das Material integral in Übereinstimmung mit der Formation des Knochens geformt und er-



laßt so die Langzeitverwendung als Teil des Knochens.

Jedes der STA-Materialien (Beispiele 6, 10, 18 und 26), die die Alterungsbehandlung erfahren, besitzt eine Zugfestigkeit, die höher ist als die des ST-Materials derselben Zusammensetzung wie das STA-Material. Die STA-Materialien mit Ausnahme der Beispiele 6 und 26 besitzen Zugfestigkeiten, die geringer sind als die der Vergleichsbeispiele 1 bis 6 (siehe Fig. 4).

Die Duktilität eines jeden STA-Materials ist geringer als die des ST-Materials derselben Zusammensetzung. Allerdings besitzen die STA-Materialien mit Ausnahme von Beispiel 6 eine Duktilität (über 10%), die der der Vergleichsbeispiele 1 bis 6 entspricht (siehe Fig. 5). Hinsichtlich des Elastizitätsmoduls zeigen die Beispiele mit Ausnahme der Beispiele 6 und 26 Werte, die geringer sind als die der Vergleichsbeispiele (siehe Fig. 6).

Aus den Ergebnissen geht hervor, daß jedes aus den Titanlegierungen der Beispiele hergestellte STA-Material eine hohe Biokompatibilität für Hartgewebe aufweist, das relativ gesehen härter ist als das Hartgewebe, auf das das ST-Material angewandt wird.

Es sollte erwähnt werden, daß die Legierung von Beispiel 27 derselben Zusammensetzung wie die Legierungen der Beispiele 9 und 10 der Alterungsbehandlung für mehrere Stunden nach dem Lösungsglühen unterworfen wurde, was zur Verbesserung von Zugfestigkeit, 0,2%-Streckgrenze und Elastizitätsmodul führt. Es wird angenommen, daß dies auf der Zunahme der Härte beruht.

Aus den zuvor genannten Ergebnissen geht hervor, daß die erfindungsgemäßen Titanlegierungen verschiedene Eigenschaften besitzen, um sich durch das Lösungsglühen und/oder die Alterungsbehandlung leicht an verschiedene Hartgewebe in einem lebenden Körper anzupassen.

Beachtenswert ist, daß die Durchführung des Lösungsglühens bei Temperaturen im Bereich von 800°C bis 1000°C für ungefähr 30 bis ungefähr 60 min zum Erhalt verfeinerter und rekristallisierter Kristalle erwünscht ist. Ferner ist bei der Alterungsbehandlung die Beibehaltung der Temperaturen von 400°C bis 500°C für wenigstens 2 h oder länger erwünscht, um die zuvor erwähnte Härte und Festigkeit zu erzielen, wobei die Höchstdauer der Beibehaltung der Temperaturen ungefähr 500 h beträgt.

Anschließend wird unter Verwendung eines Prüfgerätes 2 zur Verschleißfestigkeitsprüfung, wie in Fig. 7(A) gezeigt, die Verschleißfestigkeit jeder Titanlegierung der Beispiele und Vergleichsbeispiele gemessen. In Prüfgerät 2 wird ein Prüfkörper 1a, der aus dem zuvor genannten Knopf-Rohling jeweils auf eine Seitenlänge von 15 mm und eine Dicke von 2 mm zugeschnitten wird, in Ringer-Lösung 3 eingetaucht, die ungefähr bei Körpertemperatur (ungefähr 37°C) gehalten wird, und wird in einem Gefäß 4 auf einem Drehtisch 5 gedreht (60 U/min). Ein aus Zirkoniumoxid ( $ZrO_2$ ) hergestelltes Kugel 6 wird mit einer Last von 200 g auf die Oberfläche von Prüfkörper 1a gepreßt. Auf der Oberfläche von Prüfkörper 1a bildet sich beim Drehen des Drehtisches 5 eine Reibstelle mit einem Radius von 5 mm. Die Kugel 6 sitzt am unteren Ende eines vertikalen Elementes 7 fest, und auf einer am oberen Ende von Element 7 angebrachten Schale 8 liegt zum Anlegen einer Last ein Gewicht 9.

Wie in Fig. 7(A) gezeigt, ist das vertikale Element 7 am linken Ende eines horizontalen Arms 10 befestigt. Der Arm 10 ist abgestützt und oszilliert ungefähr ab der Mitte davon um eine Hebelstütze 11 eines auf einer Basis 13 aufrecht stehenden Pflocks 12. Das rechte Ende von Arm 10 trägt zum Ausgleich des Gewichtes 9 die ringförmigen Gewichte 14 und 15.

Bezüglich eines jeden Prüfkörpers 1a aus den Titanlegierungen der Beispiele 3, 5, 9, 13, 15, 17 und 25 und aus der Titanlegierung von Vergleichsbeispiel 1 wurde eine durch die Reibung mit der Kugel 6 verursachte Gewichts-Verminde-rungsrate, die von einem Druck der Kugel 6 auf den Prüfkörper 1 für eine zuvor festgelegte Zeit herrührt, bzw. die Ausdehnungen der durch die Reibung mit der Kugel 6 hervorgerufenen Reibstelle gemessen.

Fig. 7(B) zeigt die Ergebnisse. Wie aus dem Graph von Fig. 7(B) hervorgeht, waren in jedem Beispiel die Gewichts-Verminde-rungsrate und die Ausdehnungen der Reibstelle geringer und kleiner als in Vergleichsbeispiel 1.

Da jede Titanlegierung der Beispiele sogar bei Verwendung in einem lebenden Körper eines Menschen oder dergleichen eine ausreichende Verschleißfestigkeit und einen stabilen Langzeitaufbau aufweist, können nach den Ergebnissen ihr ursprünglicher Aufbau, ihre ursprünglichen Dimensionen, ihre erforderliche Festigkeit und dergleichen bei einer Langzeitverwendung als Hartgewebe-Ersatzmaterial für ein künstliches Gelenk, eine Zahnprothese und dergleichen beibehalten werden.

#### Beispiel B

Eine Titanlegierung derselben Zusammensetzung wie von Beispiel 9 in Tabelle 1 wird geschmolzen und durch Gießen zu einem praktisch geformten Rohling 1G, mit einem Durchmesser von 60 mm und einem Gewicht von 60 kg, geformt, wie in Fig. 8(A) gezeigt. Dieser Rohling wird anschließend bei ungefähr 950°C zu einer säulenförmigen Stange 1B mit einem Durchmesser von 40 mm, wie in Fig. 8(B) gezeigt, heißgeschmiedet (ein plastisches Verformungsverfahren). Diese wird weiterhin bei ungefähr 840°C zu einer Stange 1B, mit einem Durchmesser von 20 mm, wie in Fig. 8(C) gezeigt, heißgeschmiedet. Die Stange 1B wird zu einer flachen Platte 1P, wie in Fig. 8(D) gezeigt, kaltgewalzt. Die Dimensionen der Platte 1P sind 35 mm Breite und 25 mm Dicke. Daher beträgt der Querschnitt der Platte 1P ( $87,5 \text{ mm}^2$ ) ungefähr 3% des Querschnittes des Rohlings 1G ( $2826 \text{ mm}^2$ ), wobei die Bereichsreduktion zwischen Platte 1P und Rohling 1G ungefähr 97% beträgt.

Nachdem eine Vielzahl von Platten 1P dem Lösungsglühen bei 840°C für 3 h oder bei 760°C für 3 h ausgesetzt wurden, werden deren Oberflächen poliert, und sie werden gestanzt, um die zuvor festgelegten Prüfkörper 1, entsprechend Fig. 2 (siehe Fig. 8(E)), zu erhalten. Ein Prüfkörper 1, mit dem das Lösungsglühen bei 840°C durchgeführt wird, ist als Beispiel 28 definiert, und ein Prüfkörper 1, mit dem das Lösungsglühen bei 760°C durchgeführt wird, wird als Beispiel 29 definiert. Zudem wird die Platte 1P, mit der kein Lösungsglühen durchgeführt wird, poliert und gestanzt, um einen weiteren Prüfkörper 1 zu erhalten, der als Beispiel 30 definiert wird. Mit sämtlichen Prüfkörpern 1 werden die Zugfestigkeit, die 0,2%-Streckgrenze und die Duktilität bzw. der Elastizitätsmodul entsprechend Beispiel A gemessen. Fig. 9 zeigt die Ergebnisse. In Fig. 9 sind die in Beispiel 9 erhaltenen gemessenen Werte und das Vergleichsbeispiel 1 nochmals angegeben.

Nach dem Graph in Fig. 9 sind die Zugfestigkeit, die 0,2%-Streckgrenze und der Elastizitätsmodul der Beispiele 28 und 29 höher als von Beispiel 9, allerdings nimmt die Duktilität der Beispiele 28 und 29 ab. Beispiel 30 entwickelt diese Tendenz deutlich. Die Duktilität sämtlicher Beispiele liegt über 10%, was ein für die Biokompatibilität erforderlicher Wert ist. Die Durchführung des Lösungsglühens und dergleichen nach dem plastischen Verformungsverfahren werden durch die Ergebnisse bestätigt.

Zu beachten ist, daß beim Beobachten der Mikrostruktur eines jeden Beispiels mit einem Metallographen die durchschnittliche Teilchengröße von Beispiel 28 und 29 6 µm bzw. 5 µm betrug, während die durchschnittliche Teilchengröße von Beispiel 9 25 µm betrug und die durchschnittliche Teilchengröße von Beispiel 30 9 µm betrug. Dies kann darauf zurückgeführt werden, daß die Kristallkörner durch das plastische Verformungsverfahren mit einer Bereichsreduktion von ungefähr 97% oder durch das Lösungsglühn und das plastische Verformungsverfahren mit einer Bereichsreduktion von ungefähr 97% auf weniger als 10 µm verfeinert wurden. Die Beispiele 28 bis 30 besitzen jeweils den Elastizitätsmodul, der kleiner ist als der Elastizitätsmodul von Vergleichsbeispiel 1. Somit ist offensichtlich, daß die zuvor genannten Legierungen sich problemlos an den lebenden Körper anpassen.

Die Erfindung soll sich nicht auf die zuvor genannten Ausführungsformen und Beispiele beschränken.

Es wird beispielsweise deutlich, daß die Legierungen der Beispiele 28 und 29 die weiteren verbesserten Eigenschaften besitzen, wenn sie nach dem Lösungsglühn der Alterungsbehandlung ausgesetzt werden.

Den vorgenannten Titanlegierungen können zwei oder mehrere Elemente, ausgewählt aus Mo, Zr und Sn, zugesetzt werden. Allerdings ist es erwünscht, daß die Gesamt-Zugabemenge im Hinblick auf Kosten-Nutzen 20 Gew.-% oder weniger beträgt.

Es sollte erwähnt werden, daß das aus der erfindungsgemäßen Titanlegierung hergestellte Hartgewebe-Ersatzmaterial, abgesehen von den zuvor genannten Anwendungen, als Implantatmaterialien, als Ersatz für verschiedene Hartgewebe wie ein künstliches Gelenke und als kiefernorthopädisches Material oder als Zusatzmaterialien zu dem Ersatzmaterial eingesetzt werden kann.

Mit den erfindungsgemäßen, wie hier zuvor beschriebenen Hartgewebe-Ersatzmaterialien können unter Verwendung von Titanlegierungen mit ausreichender Festigkeit, hoher Duktilität, hoher Verschleißfestigkeit und geringem Elastizitätsmodul Materialien mit geringerer Toxizität und Abstoßung bereitgestellt werden, die die zur Anpassung an das Hartgewebe in einem lebenden Körper zufriedenstellenden Eigenschaften aufweisen, so daß sie aufgrund der biologischen Verträglichkeit für Langzeitanwendungen geeignet sind.

#### Patentansprüche

1. Hartgewebe-Ersatzmaterial, hergestellt unter Verwendung einer Titanlegierung, bestehend aus 20 bis 60 Gew.-% Tantal, 0,01 bis 10 Gew.-% Zirkonium, Rest Titan und unvermeidbare Verunreinigungen.
2. Hartgewebe-Ersatzmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die zugesetzte Menge an Tantal 40 bis 60 Gew.-% beträgt.
3. Hartgewebe-Ersatzmaterial, hergestellt unter Verwendung einer Titanlegierung, bestehend aus 20 bis 60 Gew.-% Niob und Tantal zusammen, einer oder mehreren Zusätzen, ausgewählt aus 0,01 bis 10 Gew.-% Molybdän, 0,01 bis 15 Gew.-% Zirkonium und 0,01 bis 15 Gew.-% Zinn, Rest Titan und unvermeidbare Verunreinigungen.
4. Hartgewebe-Ersatzmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Titanlegierung 0,01 bis 0,05 Gew.-% Palladium enthält.
5. Hartgewebe-Ersatzmaterial nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Titanlegierung 0,01 bis 0,5 Gew.-% Palladium enthält.
6. Hartgewebe-Ersatzmaterial nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Mischbereich von Nb und Ta bis maximal 50 Gew.-% reicht.
7. Hartgewebe-Ersatzmaterial nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge an Niob über 15 Gew.-% bis 50 Gew.-% beträgt.
8. Hartgewebe-Ersatzmaterial nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an Niob maximal 45 Gew.-% beträgt.
9. Hartgewebe-Ersatzmaterial nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an Tantal über 6 bis 20 Gew.-% beträgt.
10. Hartgewebe-Ersatzmaterial nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an Tantal maximal 15 Gew.-% beträgt.
11. Hartgewebe-Ersatzmaterial nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an Palladium 0,1 Gew.-% bis 0,3 Gew.-% beträgt.
12. Hartgewebe-Ersatzmaterial nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an Palladium 0,1 bis 0,3 Gew.-% beträgt.
13. Hartgewebe-Ersatzmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Titanlegierung ein plastisches Verformungsverfahren mit einer Bereichsreduktion von 95% oder mehr durchlaufen hat, wodurch die durchschnittliche Kristallkorngröße des resultierenden Legierungsaufbaus 10 µm oder weniger beträgt.
14. Hartgewebe-Ersatzmaterial nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Titanlegierung ein plastisches Verformungsverfahren mit einer Bereichsreduktion von 95% oder mehr durchlaufen hat, wodurch die durchschnittliche Kristallkorngröße des resultierenden Legierungsaufbaus 10 µm oder weniger beträgt.
15. Hartgewebe-Ersatzmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Titanlegierung ein Lösungsglühn zur Rekristallisation des Kristallkorns in dem Legierungsaufbau durchlaufen hat.
16. Hartgewebe-Ersatzmaterial nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Titanlegierung ein Lösungsglühn zur Rekristallisation des Kristallkorn in dem Legierungsaufbau durchlaufen hat.
17. Hartgewebe-Ersatzmaterial nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Titanlegierung nach dem Lösungsglühn einer Alterungsbehandlung unterworfen worden ist.

# DE 199 35 935 A 1

18. Hartgewebe-Ersatzmaterial nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Titanlegierung nach dem Lösungsglühen einer Alterungsbehandlung unterworfen worden ist.

Hierzu 9 Seite(n) Zeichnungen

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

FIG. 1

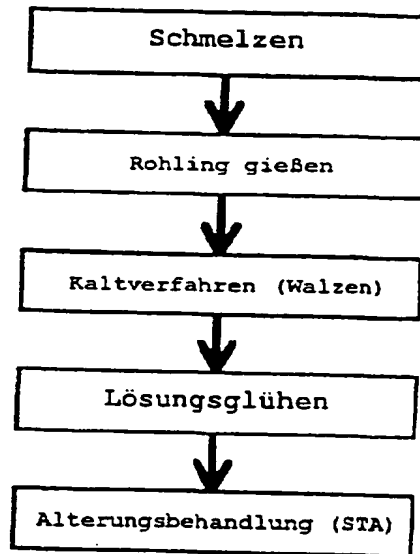


FIG. 2 (A)

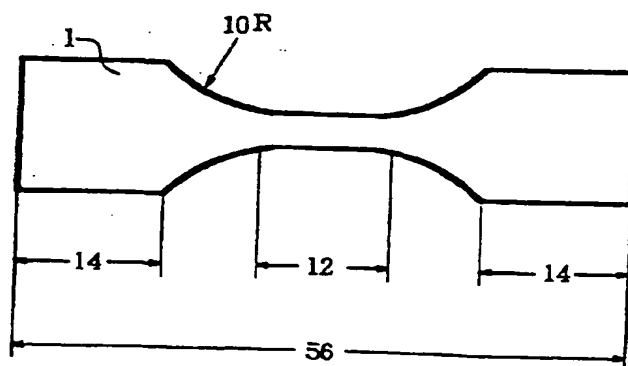


FIG. 2 (B)

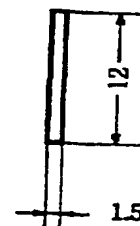


FIG. 3

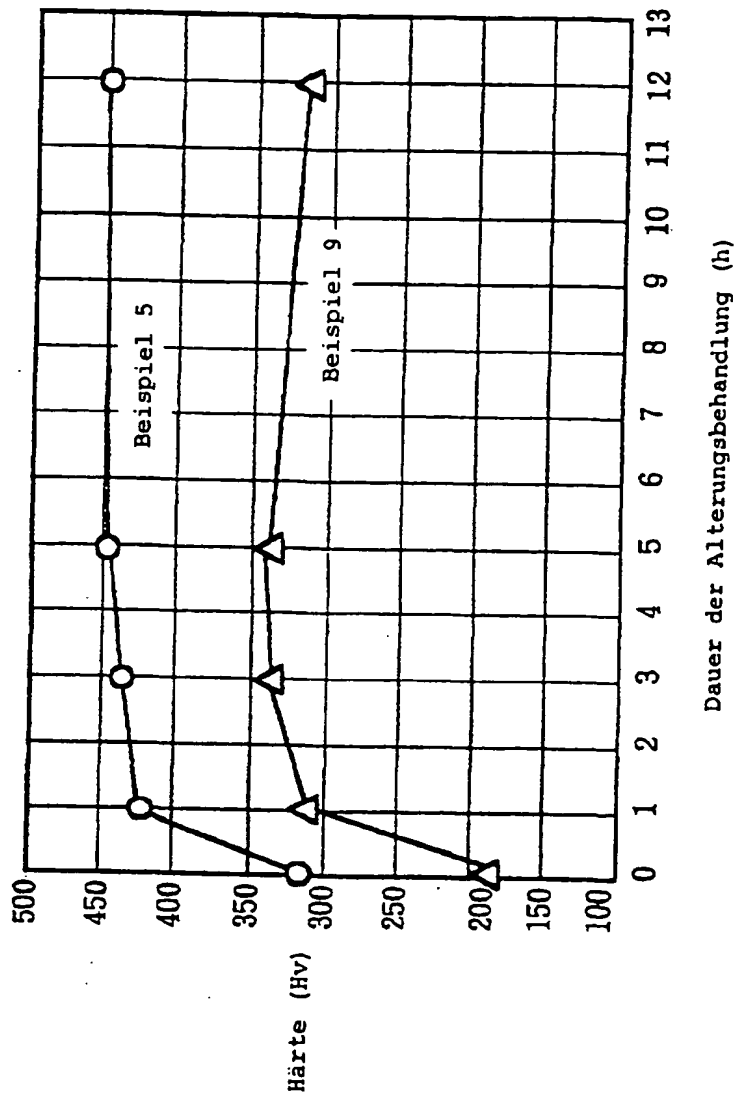


FIG. 4

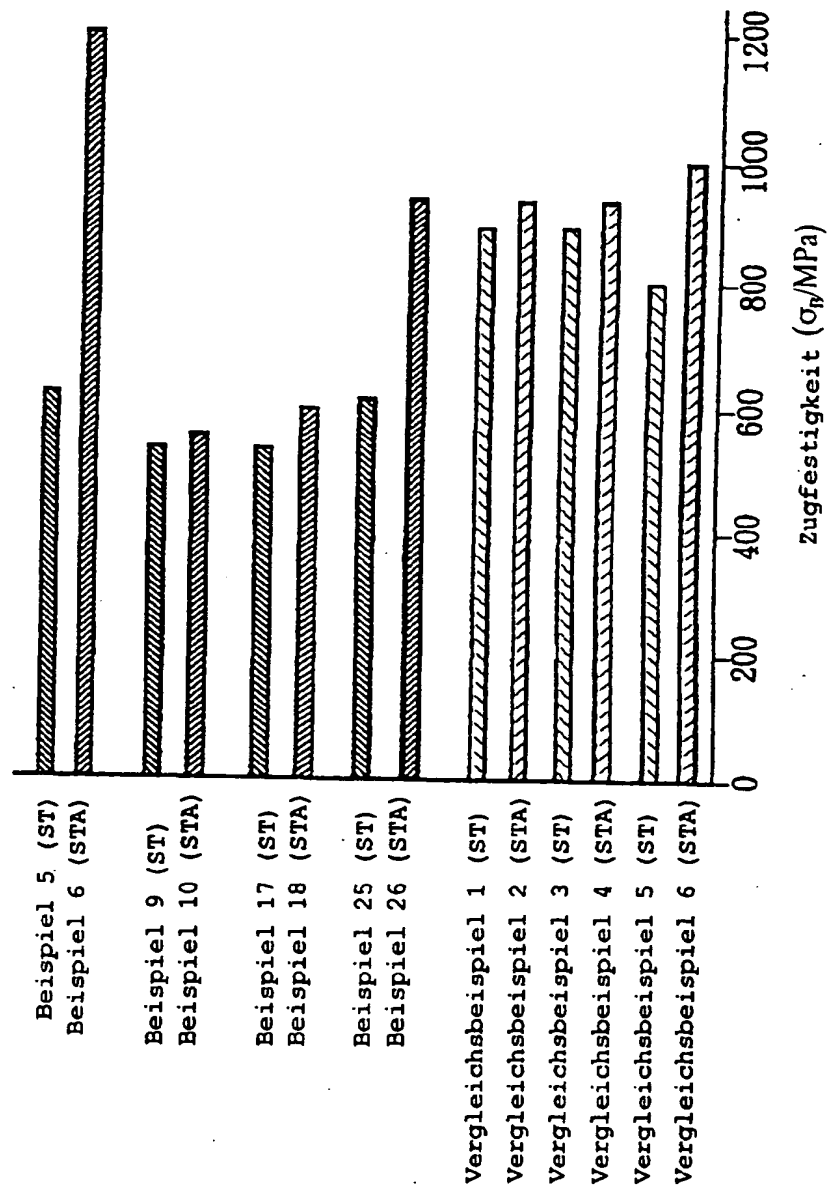


FIG. 5

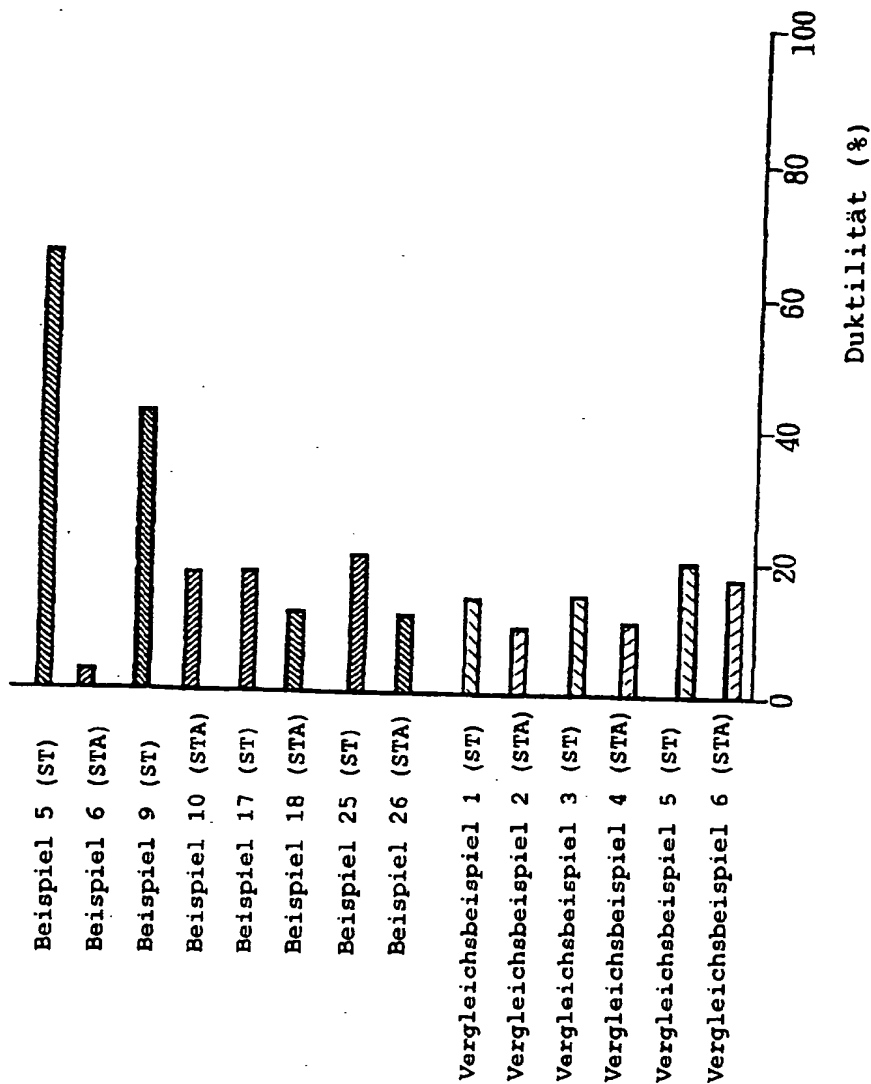


FIG. 6

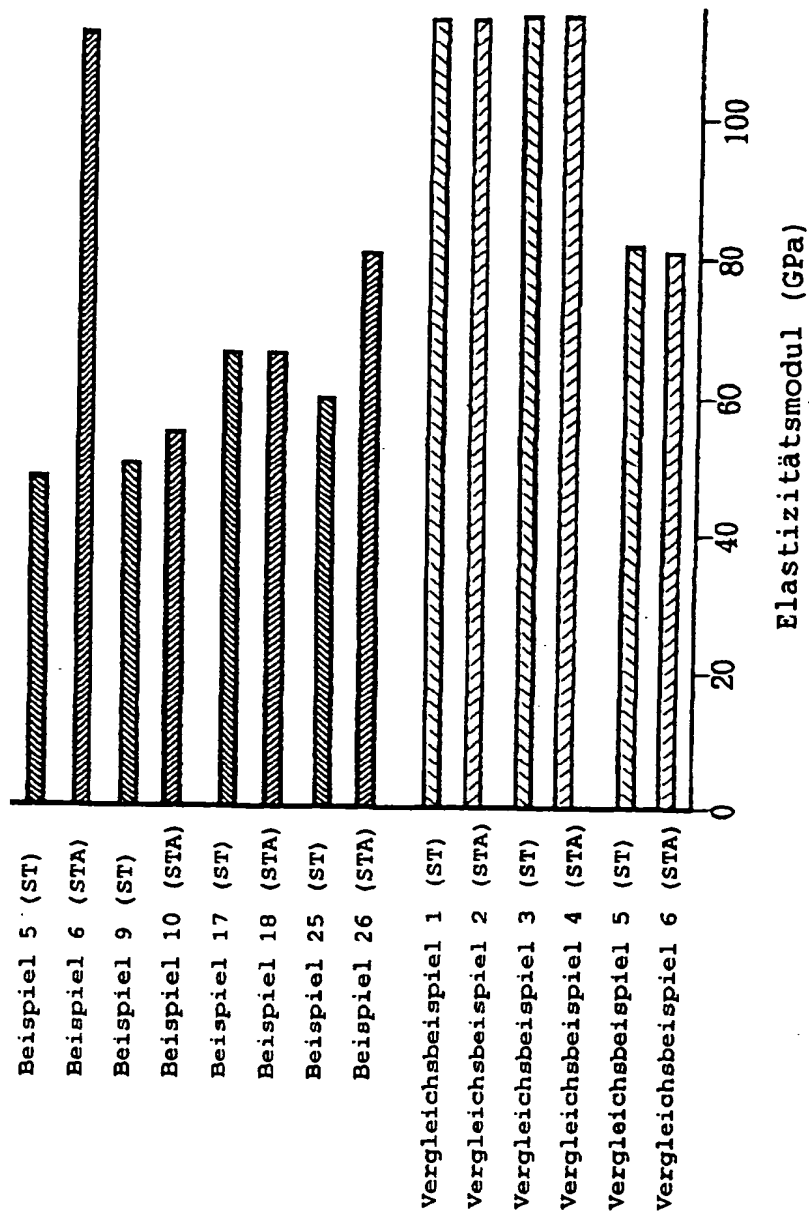




FIG. 7 (A)

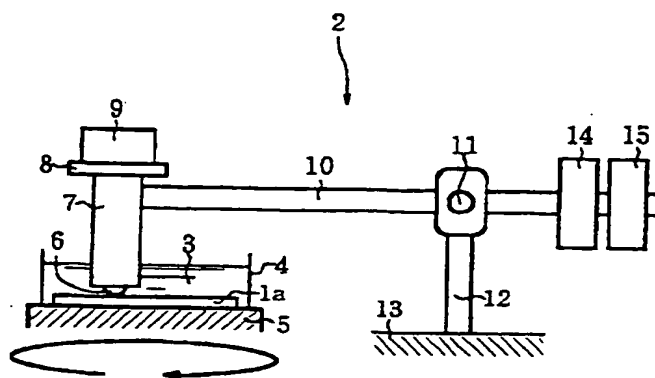


FIG. 7 (B)

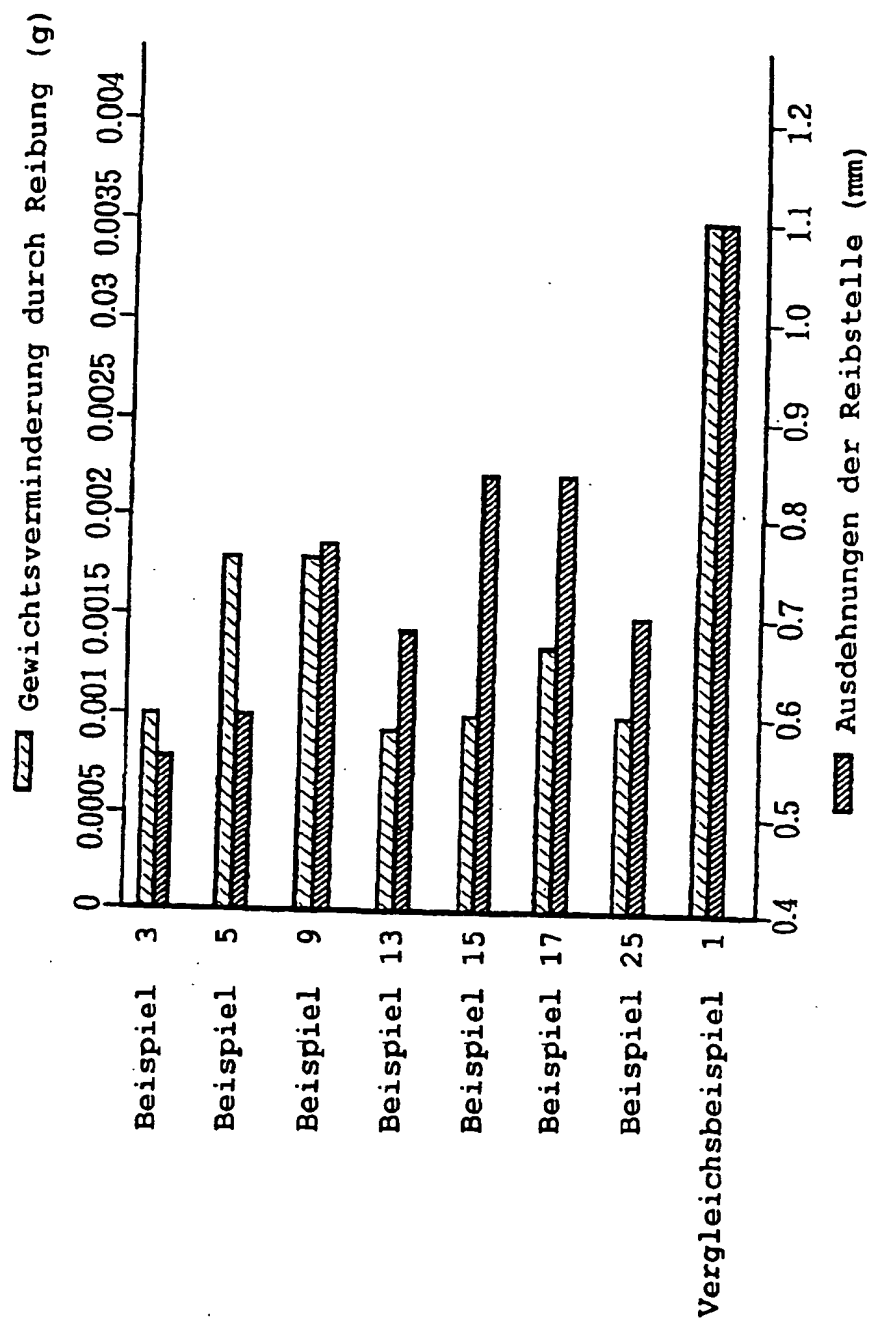


FIG. 8 (A)

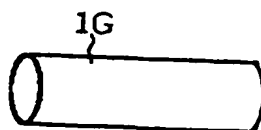


FIG. 8 (B)

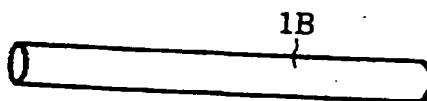


FIG. 8 (C)



FIG. 8 (D)

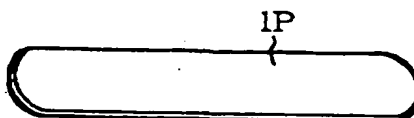


FIG. 8 (E)

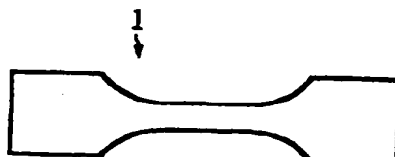


FIG. 9

